WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 65/20, 65/10, B01J 21/16

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/12992

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. März 1999 (18.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05331

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1998 (21.08.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 38 863.9 198 01 419.8 5. September 1997 (05.09.97) DE

16. Januar 1998 (16.01.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ELLER, Karsten [DE/DE]; Bayernstrasse 45, D-67061 Ludwigshafen (DE). HESSE, [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, Worms (DE). BECKER, Rainer [DE/DE]; Im Haseneck 22, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE). RUTTER, Heinz [DE/DE]; Am Bildstock 15, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: IMPROVED METHOD FOR PRODUCING POLYTETRAHYDROFURAN
- (54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFURAN
- (57) Abstract

The invention relates to a method for producing polytetrahydrofuran, polytetrahydrofuran copolymers, diesters or monoesters of these polymers by polymerising tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer on a heterogeneous catalyst. The invention is characterised in that the catalyst used is hectorite.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem heterogenen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Hectorit verwendet wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ.	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien -	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ.	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines

10 Telogens und/oder Comonomers an einem Hectorit als Polymerisationskatalysator.

Polytetrahydrofuran ("PTHF"), auch Polyoxybutylenglykol genannt, ist in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie ein vielseitiges

15 Zwischenprodukt und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren, zu deren Herstellung es als Diolkomponente eingesetzt wird. Daneben ist es wie auch manche seiner Derivate in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder etwa beim Entfärben ("Deinken") von Altpapier.

PTHF wird technisch vorteilhafterweise hergestellt durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Reagentien, deren Zugabe die Steuerung der Ketten25 länge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts auf den gewünschten Wert ermöglicht (Kettenabbruchreagentien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein Ende oder 30 beide Enden der Polymerkette eingeführt werden. So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäurenahydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden.

- 35 Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHFs eingebaut, haben also nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern auch die eines Comonomers und können daher mit gleicher Berechtigung als Telogen oder als Comonomer bezeichnet werden.
- 40 Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen wie Dialkohole. Beispiele für solche Dialkohole sind
 Ethylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol
 oder niedermolekulares PTHF. Weiterhin sind als Comonomere
 1,2-Alkylenoxide, wie zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid,
- 45 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet.
 Die Verwendung solcher Comonomere, mit Ausnahme von Wasser,
 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF, führt zur Herstellung

2

von Tetrahydrofuran-Copolymeren. Auf diese Weise kann das
PTHF chemisch modifiziert werden. Ein Beispiel dafür ist die
Verwendung des Telogens 2-Butin-1,4-diol, dessen Zugabe zum Vorhandensein eines Anteils an C≡C-Dreifachbindungen in den Polymer5 ketten des PTHF's führt. Derartig modifiziertes PTHF kann durch
die Reaktivität dieser Dreifachbindungen an diesen Stellen chemisch weiter veredelt werden, zum Beispiel durch Hydrierung der
Dreifach- zu Doppelbindungen, durch anschließende Anpolymerisation anderer Monomere ("Propfen") zur Einstellung der Eigenschaf10 ten des Polymers, Vernetzung zur Bildung von Polymeren mit vergleichsweise starrer Struktur, oder andere gängige Maßnahmen der
Polymerchemie. Die komplette Hydrierung der vorhandenen Dreifachbindungen ist ebenfalls möglich und führt im allgemeinen zu PTHF

15

Wie umfangreiche Untersuchungen ergeben haben, sind für die Polymerisation von THF in technischem wirtschaftlichem Maßstab saure Katalysatoren geeignet, die allerdings die nachteilige Wirkung haben, daß Polymerisate mit gelb bis bräunlichen Verfärbungen erhalten werden. Die Verfärbungen nehmen mit der

20 Verfärbungen erhalten werden. Die Verfärbungen nehmen mit der Temperatur bei der Polymerisation und mit steigendem Umsatz zu.

mit einer besonders niedrigen Farbzahl.

So ist aus der PCT/WO 94/05719 ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofurandiestern bekannt, bei dem die Polymerisation 25 des THF an säureaktiviertem Kaolin, Zeolithen oder amorphen Aluminiumsilikaten durchgeführt wird.

Die DE-A 19 513 493 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuranestern durch die Polymerisation von Tetrahydro30 furan in Gegenwart von Carbonsäureanhydrid an einem säureaktivierten Attapulgiten als Polymerisationskatalysator. Die mit den aus der PCT/WO 94/05719 und der DE-A 19 513 493 bekannten Katalysatoren erzielbaren Umsätze sind jedoch nur gering. Die DE-A 12 26 560 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofurandiestern an sauren Montmorilloniten in Gegenwart von Acetanhydrid. Mit den sauren Montmorilloniten lassen sich zwar höhere Umsätze erzielen, die Farbzahl der Polymerisate ist jedoch entsprechend höher.

40 Die Reinheit des PTHF hängt auch von der Qualität des eingesetzten THF ab.

Die technische Qualität enthält geringe Mengen an Verunreinigungen in einer Konzentration von 10 bis 500 ppm. Die chemische

45 Natur dieser Verunreinigungen ist nicht in allen Einzelheiten bekannt. Obwohl dieses THF von sehr hoher Reinheit ist - es hat normalerweise einen Reinheitsgrad von 99,9 % - verursachen be-

3

reits Spuren an Verunreinigungen bei der Polymerisation die oben genannten Verfärbungen. Darüber hinaus beobachtet man gleichzeitig mit der Verfärbung eine veränderte Reaktionsfähigkeit bei der Herstellung von Polyestern oder Polyurethanen aus den Polytetramethylenetherglykolen. Dies sind gravierende Mängel, denn Farbe und reproduzierbare Verarbeitung gehören zu den wichtigsten Eigenschaften eines Polymerisates, das technische Anwendung finden soll.

10 Es sind deshalb zahlreiche Verfahren für die Behandlung von technischem THF zum Zwecke der Qualitätsverbesserung vorgeschlagen worden. So wird z.B. in der DE-A-2 801 792 ein Verfahren beschrieben, bei dem man THF vor der Polymerisation mit Bleicherden behandelt. Man erhält dabei zwar Polymerisate mit verbesserter 15 Farbzahl, jedoch läßt sich diese Behandlungsmethode nicht in jedem Fall reproduzierbar auf jede verfügbare technische Qualität des THF anwenden.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, die der Entfärbung der an 20 sauren heterogenen Katalysatoren erhaltenen Polymerisate nach Abschluß der Polymerisation in einem gesonderten Entfärbungsverfahren dienen.

Nach den Angaben der EP-A 61 668 stellt man Polytetramethylether25 glykol oder -glykoldiester mit geringer Farbzahl dadurch her, daß
man die durch kationische Polymerisation von THF erhaltenen Polymerisate in Gegenwart eines Hydrierkatalysators einer Behandlung
mit Wasserstoff unterwirft. Verwendet man bei der Polymerisation
eine THF-Qualität, wie sie der Markt anbietet, so ist man gezwun30 gen, die hydrierende Entfärbung bei sehr hohen Wasserstoffdrücken
von z.B. 50 bis 300 bar durchzuführen.

Es bestand daher die Aufgabe, nach einem Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren,

35 Diestern und Monoestern dieser Polymere zu suchen, mit dem einfach und wirtschaftlich Polymerisate und Copolymerisate des THF mit niedriger Farbzahl hergestellt werden können. Da die Wirtschaftlichkeit eines heterogenen katalysierten PTHF-Verfahrens entscheidend von der Produktivität des Katalysators abhängt, ist 40 es auch Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Katalysator-

40 es auch Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Katalysatoraktivität gegenüber den bekannten Katalysatoren bei gleichzeitig niedriger Farbzahl der Polymere zu steigern.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydro-45 furan, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem

4

heterogenen Katalysator gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Katalysator Hectorit verwendet wird, das die bestehende Aufgabe löst.

5 Hectorit gehört zu den Tonen, insbesondere zur Klasse der Smectite. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann natürlich vorkommender oder synthetischer Hectorit eingesetzt werden, wobei die Verwendung synthetischen Hectorits bevorzugt ist. Durch Ersatz der Hydroxylgruppen gegen Fluor werden Fluorhectorite erhalten, 10 die ebenfalls als synthetische Hectorite in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können. Synthetische Smectite werden z.B. in der GB-A 2 164 636 beschrieben und synthetische Hectorite werden beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Laponit®RD von der Firma Laporte, (Laponite Technical Bulletin L 104/90/A) ver-15 trieben. Synthetische Hectorite können bedingt durch ihre Herstellung wechselnde Wassermengen enthalten. Durch Trocknung verlieren Hectorite das absorbierte Wasser. Durch die Kalzinierung wird auch Wasser durch Dehydroxylierzung freigesetzt. Die erfindungsgemäß verwendeten Hectorite weisen bevorzugt einen 20 Alkaligehalt von weniger als 1 Gew.-% Alkalimetallionen auf.

Vorzugsweise verwendet man im wesentlichen wasserfreie Hectorite, die man aus den handelsüblichen wasserhaltigen Hectoriten durch Trocknen bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, bevorzugt von 100°C 25 bis 150°C für 1 Stunde bis 20 Stunden bei Normaldruck erhält. Es kann jedoch ebenso bei reduziertem Druck und niedrigen Temperaturen getrocknet werden. Die getrockneten Hectorite können zusätzlich bei 150°C bis 600°C, bevorzugt bei 200°C bis 500°C für einen Zeitraum von 0,5 Stunden bis 12 Stunden, bevorzugt für 1 Stunde 30 bis 5 Stunden, kalziniert werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Hectorite werden bevorzugt durch Säurebehandlung, bevorzugt mit Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure, besonders bevorzugt Schwefelsäure und/oder Salzsäure, oder mit organischen Säuren wie Ameisensäure oder Zitronensäure vor ihrer Verwendung aktiviert.

Für die Säureaktivierung, die beispielsweise von Komadel et al.,

40 Clays and Clay Min. 44 (1996), 228 - 236 beschrieben wird, wird
der Hectorit in Pulverform in der jeweiligen Säure suspendiert,
wobei der Feststoffgehalt der Suspension zwischen 1 und 50 Gew.-%
betragen kann. Unter Rühren wird die Suspension bei 30°C bis
120°C, bevorzugt 50°C bis 110°C 0,5 Stunden bis 24 Stunden, bevor45 zugt 1 Stunde bis 12 Stunden lang, umgesetzt. Anschließend wird
der auf diese Weise säureaktivierte Hectorit abgetrennt, mit Was-

5

ser gewaschen und wie vorstehend beschrieben getrocknet und gegebenenfalls kalziniert.

Der Hectorit kann in Form von Pulver, beispielsweise bei der 5 Durchführung des Verfahrens in Suspensionsfahrweise, oder zweckmäßigerweise als Formkörper, z.B. in Form von Zylindern, Kugeln, Ringen oder Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, welche bei Verwendung von z.B. Schlaufenreaktoren oder beim kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens bevorzugt ist, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Als Telogen, d.h. als Substanz, die den Kettenabbruch der Polymerisationsreaktion bewirkt, eignen sich bei der Herstellung von PTHF-Diestern Carbonsäureanhydride, die von C_2 - bis C_{20} -Mono-

- 15 carbonsäuren abgeleitet sind, beispielsweise Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid. Die bei Verwendung dieser Telogenen entstehenden PTHF-Diester lassen sich mit verschiedenen Verfahren in PTHF überführen (z.B. nach US 4 460 796).
- 20 Als Telogen zur Herstellung der PTHF-Monoester von Monocarbonsäuren dienen im allgemeinen C_1 bis C_{20} -Monocarbonsäuren, vorzugsweise C_1 bis C_8 -Monocarbonsäuren, und besonders bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

25

Als Telogen zur Herstellung von Copolymeren des THFs eignet sich 1,4-Butindiol. Das resultierende Copolymer läßt sich anschließend durch Hydrierung der Dreifachbindungen in PTHF umwandeln, zeigt aber auch als solches interessante Eigenschaften.

30

Andere Copolymere von THF lassen sich durch die Verwendung von 1,2-Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran oder Diolen wie Ethylenglykol oder 1,6-Hexandiol erhalten.

35

Bei Verwendung der Telogene Wasser und/oder 1,4-Butandiol erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF in einem Schritt. Gewünschtenfalls kann auch niedermolekulares, offenkettiges PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton als Telogen in die

40 Polymerisationsreaktion zurückgeführt werden, wo es in höhermolekulares PTHF umgewandelt wird. Da 1,4-Butandiol und niedermolekulares PTHF zwei Hydroxygruppen haben, werden sie nicht nur
als Telogen an den Kettenenden der PTHF-Kette, sondern auch in
die PTHF-Kette als Monomer eingebaut.

6

Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymerisation zugeführt. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder PTHF-Diesters steuern. Je mehr 5 Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder des betreffenden PTHF-Derivates. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10000 gezielt hergestellt werden. 0 Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten

- 10 Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 10000 Dalton, besonders bevorzugt von 650 bis 5000 Dalton hergestellt.
- 15 Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THFs, durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylenoxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden.

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymeri-25 sation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z.B. Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

Besonders vorteilhaft ist die Ausführung der Polymerisation unter 30 einer Wasserstoffatmosphäre. Diese Ausführungsform bewirkt eine besonders niedrige Farbzahl der entstehenden Polymerisate. Der Wasserstoffpartialdruck kann dabei zwischen 0,1 und 50 bar gewählt werden. Durch Dotierung des Calcium-Montmorilloniten mit Übergangsmetallen der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems, 35 beispielsweise mit Ruthenium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Palladium und/oder Platin, kann bei einer Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff die Farbzahl noch weiter verbessert werden.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird.

Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise werden die Reaktanden 45 THF, das betreffende Telogen und/oder Comonomer und der Katalysator im allgemeinen in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor bei den angegebenen Temperaturen solange umgesetzt, bis der gewün-

schte Umsatz des THFs erreicht ist. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge 0,5 bis 40 Stunden, vorzugsweise 1 bis 30 Stunden, betragen. Die Katalysatoren werden zur Polymerisation im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 90 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten THFs, zugesetzt.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag im Falle der diskonti10 nuierlichen Betriebsweise vom darin befindlichen Katalysator
zweckmäßigerweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Der vom Katalysator befreite Polymerisationsaustrag wird im allgemeinen destillativ aufgearbeitet, wobei zweckmäßigerweise nicht umgesetztes THF abdestilliert wird und dann
15 gewünschtenfalls niedermolekulare PTHF-Oligomere vom Polymerisat
durch Destillation bei vermindertem Druck abgetrennt werden.

Beispiele

20 Katalysatorherstellung

Katalysator A

80 g synthetischer Hectorit (Laponit®RD der Firma Laporte der un-25 gefähren Zusammensetzung: Na_{0,46}Mg_{5,46}Li_{0,46}Si₈(OH)₄O₂₀·nH₂O) wurde 2 Stunden lang bei 400°C kalziniert.

Katalysator B

30 100 g synthetischer Hectorit (Laponit®RD der Firma Laporte) wurde in 4 l 1n H₂SO₄ bei 60°C 6 Stunden lang gerührt. Der säureaktivierte Hectorit wurde sodann abfiltriert, mit 5 l destilliertem Wasser gewaschen, bei 120°C 3 Stunden lang getrocknet und anschließend bei 200°C 7 Stunden lang kalziniert.

Katalysator C

35

Die Herstellung von Katalysator C erfolgte analog der Herstellung von Katalysator B, wobei jedoch die Säureaktivierung bei 100°C 40 durchgeführt wurde.

Vergleichskatalysator V1 (nach DE-A 1 226 560)

Vergleichskatalysator V1 war ein säureaktivierter Montmorillonit, 45 der von der Firma Südchemie unter der Handelsbezeichnung Tonsil® Optimum 210 FF vertrieben wird.

8

Vergleichskatalysator V2 (nach WO 94/05719)

600 g Kaolin (Kaolin TEC 2® der Firma Amberger Kaolinwerke) wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur in einer Lösung von 240 g Ammonium-5 chlorid in 2.160 g destilliertem Wasser gerührt. Das Kaolin wurde sodann abfiltriert, mit Wasser gewaschen, 18 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 650°C kalziniert. Abschließend wurde das erkaltete säureaktivierte Kaolin zu Pulver zermahlen.

10 Vergleichskatalysator V3 (nach DE-A 19 513 493)

650 g Attapulgit LVM (Floridin® der Firma Chemie-Mineralien AG, Bremen) wurde in einer Lösung von 8,2 g einer 36,5 %igen Salzsäure in 1.491,8 g Wasser 30 Minuten lang gerührt. Sodann wurde der säureaktivierte Attapulgit abdekantiert, mit Wasser gewaschen, 7 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 300°C kalziniert.

Diskontinuierliche THF-Polymerisation

20

In einem 500 ml Glaskolben wurden 10 g Katalysator in 182 g
Tetrahydrofuran und 18 g Acetanhydrid suspendiert und 45 Minuten
lang bei 50°C gerührt. Sodann wurde der Katalysator abfiltriert
und die Farbzahl des Filtrats nach dem in DIN-Norm 53409 und
25 ASTM-D-1209 beschriebenen Verfahren bestimmt. Anschließend wurde
das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt und das erhaltene
Polytetrahydrofurandiacetat wurde zur Umsatzbestimmung ausgewogen. Die bestimmten Farbzahlen und Umsätze sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

30

Tabelle 1

	Katalysator	Umsatz [Gew%]	Farbzahl Filtrat [APHA]
35	A	6,0	15
	В	10,5	15
Ī	С	13,1	10
ſ	V1	8,3	25
40	V2	1,5	5
	V3	2,0	10

Das Ergebnis der durchgeführten Vergleichsversuche zeigt, daß mit den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren A, B und C niedrigere Farbzahlen bei besseren Umsätzen erzielt werden als mit den Vergleichskatalysatoren V2 und V3. Weiterhin sind die mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren A, B und C erhaltenen Farbzahlen

WO 99/12992

PCT/EP98/05331

bei Umsätzen über 6 Gew.-% deutlich niedriger als mit dem Vergleichskatalysator V1.

10

Patentansprüche

 Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem heterogenen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Hectorit verwendet wird.

10

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß synthetischer Hectorit verwendet wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Hectorit bei 200°C bis 500°C kalziniert wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hectorit durch eine Säurebehandlung aktiviert wird.

20

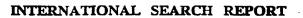
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Telogen und/oder Comonomer Wasser, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 200 bis 700 Dalton, C₁- bis
- 25 C_{20} -Monocarbonsäuren, Carbonsäureanhydride aus C_2 bis C_{20} -Monocarbonsäuren, 1,2-Alkylenoxide, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran, Diole oder Gemische dieser Telogene und/oder Comonomere verwendet.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Telogen Acetanhydrid verwendet.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Telogen Ameisensäure oder Essigsäure verwendet.
 - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit mindestens einem Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente dotiert ist.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.



interr nal Application No

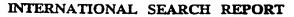
		i	,
A. CLASSII IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C08G65/20 C08G65/10 B01J21/1	16	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classificati COSG B01J	on symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are inclu	uded in the fields searched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical	, search terms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	levant passages	Relevant to claim No.
А	DE 12 26 560 B (HOECHST AG.) cited in the application see claim 1; example 1	·	1-9
A	EP 0 250 168 A (BRITISH PETROLEUM 23 December 1987 see page 3, line 27 see page 5, line 5 - page 25.	1-9	
А	US 4 235 751 A (PESCO THOMAS W D 25 November 1980 see claim 1; examples 1,2	EL)	1-9
A	US 5 262 562 A (HOLLINGSWORTH DO AL) 16 November 1993 see claim 1	NALD R ET	1-9
			ľ
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in annex.
"A" docum consk "E" earlier filling "L" docum which citatic "O" docum other "P" docum later t	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) tent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	or priority date an cited to understa invention "X" document of partic cannot be consict involve an invent of partic cannot be consict document is comments, such comin the art.	blished after the international filling date and not in conflict with the application but not the principle or theory underlying the cular relevance; the claimed invention leved novel or cannot be considered to live step when the document is taken alone cular relevance; the claimed invention leved to involve an inventive step when the bined with one or more other such document of the same patent family
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search 12/02/1999			
	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized office	<u></u>





Intern: al Application No PCT/EP 98/05331

		PCT/EP 98	/05331
C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
A	US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11 May 1982 see claim 1; examples 1,2		1-9
:			
		,	
			·



information on patent family members

Intern Ial Application No PCT/EP 98/05331

Patent document cited in search repor	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 1226560	В .	•———	BE	674542 A	30-06-1966
			CH	454110 A	
			FR	1462054 A	22-02-1967
•			GB	1128340 A	
			NL	6516827 A	01-07-1966
			US	3433829 A	18-03-1969
EP 0250168	 А	23-12-1987	AU	7441087 A	24-12-1987
			JP	63022043 A	29-01-1988
US 4235751	Α	25-11-1980	US	4329445 A	11-05-1982
US 5262562	Α	16-11-1993	NONE	·	
US 4329445		11-05-1982	US	4235751 A	25-11-1980

Form PCT/ISA/210 (patent family armex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen

	·		FC1/EF 90/	05331
A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTÄNDES C08G65/20 C08G65/10 B01J21/16	5		
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	ifikation und der IPK		
	RCHIERTE GEBIETE			
IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole COSG B01J	a)		
Recherchier	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	reit diese unter die rech	erchierten Gebiete f	allen
Während de	er Internationalen Recherche konsultlerte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und	d evtl. verwendete S	uchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht komme	nden Teile	Betr, Anspruch Nr.
A	DE 12 26 560 B (HOECHST AG.) in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiel 1			1-9
Α	EP 0 250 168 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 23. Dezember 1987 siehe Seite 3, Zeile 27 siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 25			1-9
A	US 4 235 751 A (PESCO THOMAS W DEL) 25. November 1980 siehe Anspruch 1; Beispiele 1,2			1-9
А	US 5 262 562 A (HOLLINGSWORTH DON AL) 16. November 1993 siehe Anspruch 1	ALD R ET		1-9
	-	/		
X Wei	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang	Patentfamilie	
"A" Veröffe aber i "E" älteres Anme "L" Veröffe schel ander soil o ausge "O" Veröffe dem i	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist so Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen sidedatum veröffentlicht worden ist sentlichung, die geekgnet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht gettlichung, die vor den internetionsten. Amerikatum, aber nach	oder dem Prioritäts Anmeldung nicht ke Erfindung zugrunde Theorie angegeber "X" Veröffertlichung vor kann allein aufgrun erlinderischer Tätig "Y" Veröffentlichung vor kann nicht als auf e werden, wenn die X Veröffentlichungen diese Verbindung die	datum veröffentlicht billdiert, sondern nu billdiert, sondern ru sonderer Bede dieser Veröffentlik gkeit beruhend betra n besonderer Bede erfinderischer Tätigk Veröffentlichung mit dieser Kategorie in für einen Fachmann	itung; die beanspruchte Erfindung leit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist Patentfamilie ist
	2. Februar 1999	12/02/1		
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Bevollmächtigter E	•	
	Fax (+31-70) 340-3016	ı Julli	van, i	



Intern vales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05331

	PCT/EP 98	/05331
Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Telle	Betr. Anspruch Nr.
US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11. Mai 1982 siehe Anspruch 1; Beispiele 1,2		1-9
·		
•		
	٠.	- 32-
·		
•		
. ·		
		<u> </u>
•		
	US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11. Mai 1982	US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11. Mai 1982



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05331

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentlamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 1226560 B			BE	674542 A	30-06-1966	
			CH FR	454110 A 1462054 A	22-02-1967	
			GB NL	1128340 A 6516827 A	01-07-1966	
		*	US	3433829 A	18-03-1969	
EP 0250168	Α	23-12-1987	JP	7441087 A 63022043 A	24 - 12-1987 29-01-1988	
US 4235751	A	25-11-1980	US	4329445 A	11-05-1982	
US 5262562	Α	16-11-1993	KEIN	1E.		
US 4329445	Α	11-05-1982	US	4235751 A	25-11-1980	
					·	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS	
M IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	•
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	٠
GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	-
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
☐ OTHER:	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspin)